

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Catalytic process for producing synthesis gas

Patent number: CN1089232
Publication date: 1994-07-13
Inventor: SANFILIPPO DOMENICO (IT); BASINI LUCA (IT)
Applicant: SNAM PROGETTI (IT)
Classification:
- **international:** C01B3/38; C01B3/36; C01B3/40; C01B3/44; B01J23/40;
B01J32/00
- **european:**
Application number: CN19930112790 19931223
Priority number(s): IT1992MI02938 19921223

Also published as:

 GB2274284 (A)

Abstract not available for CN1089232

Abstract of correspondent: **GB2274284**

Catalytic process for producing synthesis gas by starting from methane, oxygen and optionally carbon dioxide and water, in which a noble metal catalyst supported on a solid carrier is used, which catalyst is arranged as a cascade of a plurality of catalytic beds, and the process is carried out under adiabatic conditions:

-- by feeding the gas reactant stream upstream of the first catalytic bed and removing heat by heat exchange between the catalytic beds arranged in cascade, or
-- by introducing the gas reactant stream partially upstream from the first catalytic bed and partially, as a cold stream, between the catalytic beds arranged in cascade, with the proviso that methane is at least partially fed to the first catalytic bed and oxygen is subdivided between all of the catalytic beds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93112790.4

[43]公开日 1994年7月13日

[51]Int.Cl⁵

C01B 3/38

[22]申请日 93.12.23

[30]优先权

[32]92.12.23[33]IT[31]MI92A002938

[71]申请人 斯南普罗吉蒂联合股票公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 D·森菲里普 L·巴思尼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈季壮

C01B 3/36 C01B 3/40

C01B 3/44 B01J 23/40

B01J 32/00

说明书页数: 附图页数:

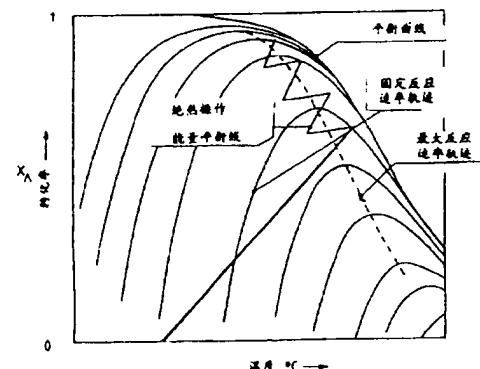
[54]发明名称 催化法生产合成气

[57]摘要

本发明公开了生产合成气的催化法，该方法以甲烷、氧以及(可能)二氧化碳和水为起始原料，其中，采用支承在固体载体上的贵金属催化剂，该催化剂排列为多级串级催化床。该方法在绝热条件下进行：

——采取从第一催化床逆流供入气体反应剂流，并通过串级排列的催化床之间的热交换除去热，或

——采取从第一催化床部分逆流供入气体反应剂流和部分作为冷流在串级排列的催化床之间供入。



权 利 要 求 书

1. 制备合成气的催化法，该方法以甲烷、氧以及(可能)二氧化碳和水为起始原料，其特征在于：
 - 所使用的催化剂是支承在固体载体上的贵金属催化剂，彼此排列为多级串级的固定催化床；
 - 供料气流中含有按下列摩尔比的甲烷、氧、二氧化碳和水：
甲烷，1.0；
氧，0.2—1.0；
二氧化碳，0—3.0；
水，0—3.0；和
 - 该方法是在绝热的条件下进行的；
采取从第一催化床逆流供入气体反应剂流，并通过串级排列的催化床之间的热交换除去热，或
采取从第一催化床部分逆流供入气体反应剂流和部分作为冷流在串级排列的催化床之间供入，所述的部分供料组成相同，或彼此具有不同的组成，但甲烷必须至少部分供入第一催化床，氧则在所有催化床之间再分流。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于反应剂的进料气流含有如下比例(以摩尔计)的：甲烷 1.0；氧 0.4—0.6；二氧化碳

0—1.0；和水 0—1.0。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于所述催化剂由一种或多种选自铑、钌、铱、铂和钯的铂族金属组成，该催化剂支承在选自铝、镁、锆、硅、铈和/或镧的氧化物和/或尖晶石载体上，或支承在这类载体的二氧化硅—活性级的载体上。

4. 根据权利要求3的方法，其特征在于第一催化床的催化剂含有与铂或钯结合的铑，其后的催化床的催化剂含有选自铑、钌和铱的两种金属，在载体催化剂中贵金属的总百分含量包括在0.05—1.5% (以重量计)范围内，优选 0.1—1% (以重量计)。

5. 根据权利要求1的方法，其特征在于所述催化剂均为颗粒状，其粒度包括在1—20mm 范围内，这些催化剂被配置在至少2个，至多5个催化床中，优选2或3个催化床。

6. 根据权利要求1的方法，其特征在于将一种含有甲烷、氧、二氧化碳和水蒸汽的气流供入第一催化床，而将氧气流供入其后的催化床。

7. 根据权利要求6的方法，其特征在于该方法在下列条件下进行：供入第一催化床的甲烷、二氧化碳和水的摩尔比为1:0.5—1:0.3—1，按每摩尔甲烷供入的总氧量为0.4—0.6摩尔，以细分流供入几个催化床。

8. 根据权利要求1的方法，其特征在于将含有甲烷和氧的气流供入第一催化床，而将含有甲烷、氧和二氧化碳的混合物供入

其后的催化床。

9. 根据权利要求 8 的方法，其特征在于供入催化床的甲烷和氧的摩尔比为大约 1:0.4，同时按每摩尔甲烷供入 0.4 摩尔的二氧化碳。

10. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将一种含有甲烷、氧、二氧化碳的气流供入第一催化床和其后的催化床。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征在于该方法是这样进行的：所述的这些反应剂相互的摩尔比为大约 1:0.6:0.7—0.8。

12. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将一种含有甲烷、氧和二氧化碳的气流供入第一催化床，而将氧气流供入其后的催化床。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于该方法是在下列条件下进行：供入第一催化床的甲烷与二氧化碳的摩尔比为 1:0.3—0.6，并按每摩尔甲烷供入 0.5—0.6 摩尔的总氧量，以细分流供入各个催化床。

14. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法是在下列条件下进行：第一催化床的进口温度为大约 300—400℃，而所述第一催化床的出口温度为大约 700—870℃。从第一催化床向下流至各催化床的进口温度为大约 450—730℃，而出口温度为大约 770—850℃，两个相邻催化床之间的冷却会使温度降低至少 10℃，至多 420℃，通常为大约 120—170℃。

15. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法在下列压力条件下进行：压力从 0.1 至 $10MPa$ ，在所述的反应条件下，空间速度包括在 $1,000-50,000h^{-1}$ 的范围内，优选为大约 $5,000-20,000h^{-1}$ 。

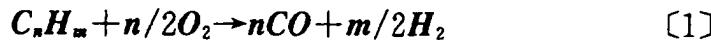
说 明 书

催化法生产合成气

本发明涉及以甲烷、氧以及(可能)二氧化碳和水为起始原料生产合成气("syngas")，该方法是在多级催化床中进行的，催化床按串级排列，且原料以许多细分流的供料方式从各催化床逆流向上供入生产过程。

该合成气也称为"syngas"，主要由 CO 和 H_2 的气体混合物组成。目前，在采用费—托合成法生产用于汽车燃料的工艺中、在生产甲醇和高级醇的工艺中以及在氨合成法中，合成气混合物的生产是这些方法的关键环节。用于运行合成气生产设备所需的投资费用和能源消耗估计约占上列工艺总费用的 60%。

合成气的生产，目前采用的方法是水蒸汽转化或自热转化或部分的、非催化的、烃氧化法。构成上述转化基础的反应如下：



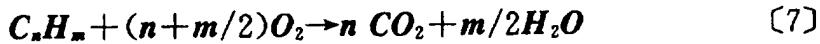
更详细而言，水蒸汽转化法催化转化烃/水蒸汽混合物 ($H_2O:C=2.5-3.5$) 产生 H_2/CO 之比典型地约为 3 的 CO/H_2 混合物。涉及该方法的化学反应是式[2]、[4-5]和[6]。

该反应剂混合物中 H_2O/C 之比是在该反应进行的温度和压力条件下测定的，而且必须抑制煤生成反应[4-5]发生。在这些方法中通常使用的催化剂是基于支撑在 Al 、 Mg 、 Si 的氧化物上的 Ni 。这些载体显示出性能优良的热稳定性和机械强度。上述反应均在内部装有燃烧室的管状反应器中进行。管内压力典型的范围包括 $1-5 MPa$ ，管的出口气体温度典型地为约 $850^\circ C$ (可参考例如"*Catalysis Science and Technology*"；Vol. 5(1984), chapter 1, J. R. Rostrup-Nielsen)。

非催化部分氧化法未广泛应用，仅在为了将氧、烃、水蒸汽和水的混合物转化为 H_2/CO 之比典型地约为 2 的合成气时使用。该方法的化学反应可用式[1]、式[4]-[6]表示。迄今，由 *Texaco and Shell* (参阅 *Hydrocarbon Processing*；April 1990, page 99) 安装的设备采用绝热反应器，上述反应即在其中进行，而总的烃燃烧反应[7]则在反应器的进口处借助燃烧器发生。这些反应产生大量的热、水蒸汽和 CO_2 。所产生的热导致未燃烧的烃发生裂解反应，有利于水蒸汽[2]和 CO_2 [3]的转化反应。

典型的操作温度范围包括 $1250-1500^\circ C$ ，而压力则可以在 $3-12 MPa$ 的范围内。

自热转化法是在供入烃、氧和水蒸汽混合物的绝热反应器中进行的。在第一反应区，总的烃燃烧反应开始进行，反应式如下：



在催化床内的第二反应区，发生水蒸汽[2]和 CO_2 [3]的转化反应。在催化床中，常使用镍基催化剂，其性能与如上所述的用于水蒸汽转化法的催化剂类似。在自热转化过程中，可以获得 H_2/CO 混合物，其具有的比值在水蒸汽转化法和非催化部分氧化法所得值的范围内。反应器出口的气流温度典型地包括在 950—1000°C 范围内，但是，在安装了燃烧器的区域其温度显然更高。反应器内的压力包括在 2—4 MPa 范围内。

在确定用于生产合成气的新型催化反应器和新方法路线及其应用时，限制技术发明可能性的主要缺点之一取决于煤生成反应[4]—[5]。在生产合成气的催化法中不允许煤生成，因而采用含有水蒸汽和/或氧的反应剂混合物来防止其产生。因此，根据合成气的生产方法和操作条件，抑制剂可以作为反应剂混合物的组合物存在，尤其可以将其视为水蒸汽和/或氧的含量；这类抑制剂通常以 H_2O/C 和 O_2/C 之比表示。

扩大反应剂混合物组成的极限值，可以创造性地解决用于生产合成气方法上的设计问题，因为人们可能指出，在合成气的生产设施中，该反应器和工艺流程的特性是催化剂的化学性质和对反应器所用材料特性的机械制约之间复杂的相互作用的结果。

意大利专利申请 19,162 A/90 (1990 年 1 月 26 日申请, 申请人的姓名相同)公开了一种生产合成气的方法, 该方法以二氧化碳和轻质烃特别是甲烷为起始原料, 通过一种基于铂族金属的载体催化剂。此外, 意大利专利申请 21,326 A/90 (1990 年 8 月 29 日申请, 申请人的姓名相同)公开了一种生产合成气的方法, 该方法第一阶段用氧非催化燃烧烃, 继而在第二阶段进行转化, 其中, 引入从第一阶段而来的氧化产物, 在铂族金属的载体催化剂存在下与更大量的烃接触。

本发明的申请人发现, 根据本发明使用贵金属催化剂可以显著地减小发生煤生成反应区的宽度, 因此, 使得采用低比率的 H_2O/C (例如, 低于 0.5) 和 O_2/C (例如, 低于 0.5) 而又不至于产生煤生成反应成为可能。

这一发现使得所述催化剂可以在多级串级排列的绝热催化床反应体系生产合成气的方法中使用, 其中, 优选提供反应剂混合物的微分供料方式, 而进入所述催化床的所述混合物的组成甚至可以分别具有 H_2O/C 和 O_2/C 低于 0.5 和 0.5 的比值。此外, 能显示这种特性的催化法可以获得合成气混合物而不需要在进口处安装燃烧器, 因为燃烧反应是在低温下经催化产生的。

更具体而言, 根据本发明, 在多级串级的绝热催化床中进行的合成气生产法能达到下列有利的效果:

—— 降低温度梯度, 同时也降低了所述催化床内部的最高温度

值，相继降低施加到该材料上的热应力；在这种情况下，可以使用常规的建筑材料，其结果可以节省投资费用；

- 从催化部分氧化反应器的出口可能直接获得 H_2/CO 之比包括范围在 0.9—3 的合成气，而不必调节所要求的这种比例的值，也不必采用另一种用于水气转化 (WGS) 反应 [6] 的反应器；
- 可能避免在反应器的进口使用燃烧器，因而可以节省反应器的投资费用；
- 当与工业上的非催化部分氧化法和自热转化法两者进行比较可以提高合成气生产方法的热效率，这样的改进之所以可能，是因为该反应器的结构可避免在先有的方法中常用的反应器内部(特别是在进口区)产生不必要的、极高的温度，从而使热的回收率最优化；
- 动力学控制煤生成反应的可能性，从而可降低反应剂混合物中的 H_2O/C (水蒸汽摩尔/碳摩尔) 和 O_2/C (氧摩尔/碳摩尔) 之比，；
- 可能使该方法的操作条件最优化，因而在每一催化层中最快反应速度的操作条件可以实现，并可相继减少催化剂的用量(当使用贵金属基的催化剂时，减少催化剂的用量是决定性的因素)。

与此相适应，本发明涉及采用甲烷、氧和(可能)二氧化碳和水

制备合成气的催化法，其特征在于：

- 所使用的催化剂是支承在固体载体上的贵金属催化剂，彼此排列为多级串级的固定催化床；
- 供料气流中含有按下列摩尔比的甲烷、氧、二氧化碳和水：
 - 甲烷，1.0；
 - 氧，0.2—1.0；
 - 二氧化碳，0—3.0；
 - 水，0—3.0；和
- 该方法是在绝热的条件下进行的；
 - 采取从第一催化床逆流供入气体反应剂流，并通过串级排列的催化床之间的热交换除去热，或
 - 采取从第一催化床部分逆流供入气体反应剂流和部分作为冷流在串级排列的催化床之间供入，所述的部分供料组成相同，或彼此具有不同的组成，但甲烷必须至少部分供入第一催化床，氧则在所有催化床之间再分流。

适用于根据本发明的方法的催化剂由一种或多种选自铑、钌、铱、铂和钯的铂族金属组成，该催化剂支承在选自铝、镁、锆、硅、铈和/或镧的氧化物和/或尖晶石的载体上。

所述载体也可以采用表面接枝的二氧化硅部分，而适宜的制备这种采用表面接枝部分的载体的方法将在本申请的下文中提供的试验实施例中、上述意大利专利申请和英国专利申请 GB 2,

240,284 中均有报道。优选的这类催化剂的载体是氧化铝和/或镁的氧化物，可以提供表面接枝的二氧化硅部分。

第一催化床的催化剂含有与铂或钯结合的铑，其后的催化床的催化剂优选含有选自铑、钌和铱的两种金属，在载体催化剂中贵金属的总百分含量包括在 0.05—1.5% (以重量计) 范围内，优选 0.1—1% (以重量计)。

为了用作固定床，优选颗粒状的催化剂，其粒度包括在 1—20mm 范围内。

所用的催化床至少为两个，出于实用上的理由所决定，其最多数量为 4—5 个。所述方法优选在 2 或 3 个彼此串联的催化床中进行。这些催化床可以排列在彼此串联的多个反应器之内，但是，优选采用装有许多催化床的单级反应器。

根据本发明，将含有甲烷和氧和也可以含有二氧化碳和/或水的气流供入催化床，优选的摩尔比如下：

甲烷	1.0；
氧	0.4—0.6；
二氧化碳	0—1.0；和
水	0—1.0。

如上文所述，该方法在绝热的条件下进行，从第一催化床以全逆流供料的方式供入气体反应剂流，然后，采取热交换的方法从串级排列的催化床之间的部位除去热。

根据优选的一个实施方案，该方法在绝热的条件下进行，采取从第一催化床部分逆流供入气体反应剂流和部分作为冷流在串级排列的催化床之间供入，供入各个催化床的气流可以具有相同的组成，或组成彼此不同。在后一种情况下，至少将一部分甲烷供入第一催化床，而氧的进料气流适宜在所有的催化床之间进行细分流。

在任何情况下，按照本发明运行后，由于甲烷部分氧化的结果以及也可能由于随着供入的反应剂而变化的转化效果，即可获得合成气。

根据本发明的一个实施方案，将一种含有甲烷、氧、二氧化碳和水蒸汽的气流供入第一催化床，而将氧气流供入其后的催化床。该方法优选在下列条件下进行：供入第一催化床的甲烷、二氧化碳和水的摩尔比为 1:0.5—1:0.3—1，按每摩尔甲烷供入的总氧量为 0.4—0.6 摩尔，以细分流供入每一个催化床。

根据本发明的另一个实施方案，将含有甲烷和氧的气流供入第一催化床，而将含有甲烷、氧和二氧化碳的混合物供入其后的催化床。该方法优选在下列条件下进行：供入催化床的甲烷和氧的摩尔比为大约 1:0.4，同时按每摩尔甲烷供入 0.4 摩尔的二氧化碳。

根据另一个实施方案，将一种含有甲烷、氧、二氧化碳的气流供入第一催化床和其后的催化床，这些反应剂相互的摩尔比优选为大约 1:0.6:0.7—0.8。

根据另一个实施方案，将一种含有甲烷、氧、二氧化碳的气流供入第一催化床，而将氧气流供入其后的催化床。该方法优选在下列条件下进行：供入第一催化床的甲烷与二氧化碳的摩尔比为 1:0.3—0.6，并按每摩尔甲烷供入 0.5—0.6 摩尔的总氧量，以细分流供入各个催化床。

应该注意的是，根据本发明公开的内容，术语“氧”应理解为纯氧或基本上纯的氧，或与某种惰性气体例如氮气混合的氧，例如空气。

总之，该方法是在下列条件下进行：第一催化床的进口温度为大约 300—400°C，而离开第一催化床的出口温度为大约 700—870°C。从第一催化床向下流至各催化床的进口温度为大约 450—730 °C，而出口温度为大约 770—850°C。相邻两个催化床之间的冷却会使温度降低 10°C，其高值至多为 420°C，通常为大约 120—170°C。该方法进行时的压力通常包括在 0.1—10MPa 的范围。在所述的反应条件下，空间速度通常包括在 1,000—50,000h⁻¹ 的范围，而通常为大约 5,000—20,000h⁻¹。

通过在上述条件下运行，从最后的催化床回收的混合物中所含的氢与一氧化碳的相互摩尔比包括在约 0.9 至约 3 的范围，而通常为从约 1 至约 2.3。

应该注意的是，在像烃部分氧化反应[1]的放热反应情况下，采用热力学平衡计算的方法计算，根据附表的示意图 1 的趋势表

明, 预期的反应剂转化率随温度而变化。另一方面, 我们知道(O. Levenspel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons, Inc., New York London)转化率、反应温度和反应速度是互相联系的参数。对于在"柱塞流"反应器中催化的放热可逆反应(如部分氧化反应[1])而言, 温度升高, 在动力学上有利于反应剂转化为反应产物, 但是, 与此趋势相反, 温度升高会降低能够获得的最大转化率。在上述情况下, 可以采用借助热交换并回收热而导致中间冷却的多个绝热层反应器, 或采取在催化床层间引入反应剂"冷"气流的方法获得最佳的温度变量。根据放热过程的典型趋势, 图1中绘出了"等速度"曲线(即, 沿该曲线, 在变化温度值和反应剂转化率的同时, 反应速度保持常数)。等速度线的峰点确定了若干对温度值(T)和转化率(X_a)。对于柱塞流反应器(其中进行放热化学过程)而言, 相互连接所有这些峰点的线(即, 这条线表明, 随着温度的变化可以得到最高的反应速度值)描绘了最佳温度的走向。在吸热过程的情况下也可以作类似的考虑。这样的曲线也可以继之以试验的方法获得, 该试验可采用由温度调节区分开的许多反应区构成的催化绝热层反应器, 按照本说明公开的方法进行。

为了更好地对本发明进行说明, 列出了以下试验实施例。

实施例 1

采用实验室的反应器, 该反应器有两个反应区, 其中装有两种不同的催化剂。

该反应器做成既可使反应剂(甲烷、氧、水蒸汽和二氧化碳的混合物)供入反应器的顶部,直接进入第一催化床(第一绝热层),也可以供入两个催化床之间(即,第一和第二绝热层之间)的分离区。

该反应器用空隙率极低而抗热性和机械强度性能高的氧化铝管制成。该氧化铝管装在钢夹套内。钢管周围,在两个反应区的区域安装了两个电阻器,其作用在于补偿由于反应器不完全的绝热性能(这是在小型实验室反应器中作这种试验不可能排除的缺点)而造成的热损失。在氧化铝管内,安装了热电偶管。热电偶管的钢制护套镀以薄金层以避免煤在其表面生成。借助两个可以沿所述催化床轴向移动的热电偶测定两绝热层内的温度。

用于上述试验的两种催化剂根据下列方法制备。

用于第一反应区的催化剂(第一绝热层)

将在相同溶剂中的 $Rh_4(CO)_{12}$ 和 $[Pd(C_5H_5O_2)_2]$ 溶液滴加到由 α -氧化铝的正己烷悬浮液构成的浆体中。然后,在真空下将该溶剂蒸发,干燥后,将该固体粉末压制成小颗粒,经压碎后得到最大粒径包括 2—2.5mm 范围的粒状固体。装入第一催化床的催化剂的体积为 $5cm^3$,该催化剂中铑的含量为 0.1%(以重量计),钯的含量为 0.5%(以重量计)。

用于第二反应区的催化剂(第二绝热层)

在这种情况下,制备了典型的用于水蒸汽转化催化剂的载体,

该载体包含镁的氧化物和氧化铝($Mg/Al = 7/1 \text{ mol/mol}$)，采用包括下列步骤的方法制得：

- (i) 通过提高 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液的 pH 值，共沉淀铝和镁的氢氧化物；
- (ii) 过滤出沉淀物，并将其洗涤；
- (iii) 在 400°C 干燥和煅烧该沉淀物；
- (iv) 将该固体粉末“制粒”；
- (v) 在温度至少为 1000°C 下，进一步煅烧处理该颗粒，冷却后，将该颗粒压碎以获得最大粒径为 $2-2.5\text{mm}$ 的粒状材料。

在所得的载体中钠的百分含量低于 0.1% 。然后，将该载体分散在正己烷溶液中，在该正己烷溶液中已滴加了在相同溶剂中的 $Rh_4(CO)_{12}$ 和 $Ru_3(CO)_{12}$ 溶液。蒸发和真空干燥之后，即可获得含 0.1% (以重量计) 铑和 0.5% (以重量计) 钯的粒状材料。装入第二催化床的催化剂的体积为 5cm^3 。

在反应之前，用含有增高氢含量的 H_2/N_2 气流在温度为 500°C 下处理该催化剂。然后，将含有 $CH_4:CO_2:O_2:H_2O$ ，其摩尔比为 $1:1:0.5:0.3$ 的气流从进口供入第一催化床。供入第一催化床的原料总流量为 50NL/hour ，气流进口温度保持在 300°C ，内部的反应器压力保持在 10 大气压。从第一催化床离开的气流，在进入第二绝热层之前，与另一股在 300°C 预热的氧气流混合，进料流量为 2.3NL/hour 。

表 1 列出了该试验的要点。

表 1

第一绝热层

催化剂：

-- 组成: $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$, 支承在 Al_2O_3 上

-- 量: 5 cc

进口组成:

-- $CH_4:CO_2:O_2:H_2O = 1:1:0.5:0.3$ (体积比)

进料流量:

-- $CH_4 = 17.90 \text{ NL/hour}$

-- $CO_2 = 17.90 \text{ NL/hour}$

-- $O_2 = 8.70 \text{ NL/hour}$

-- $H_2O = 5.30 \text{ NL/hour}$

-- 总量 = 50.00 NL/hour

温度:

-- 进口 = 300°C

-- 出口 = 745°C

第二绝热层

催化剂:

-- 组成: $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$, 支承在 $MgAlO_x$ 上

进口组成:

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— O_2 进料流量: 2.30 $NL/hour$

温度:

—— 进口 = 730°C

—— 出口 = 810°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	5.20	0.16
—— CO_2	23.46	0.73
—— H_2O	21.59	0.67
—— O_2	—	—
—— H_2	27.04	0.84
—— CO	22.68	0.71

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 1.18:1。

实施例 2

采用与试验 1 中公开的相同试验设备和相同催化剂, 将总流量为 50 $NL/hour$, 组成为 $CH_4:CO_2:O_2:H_2O = 1:0.5:0.4:1$ 的反应剂气流送至进口供入第一催化床。并从第二催化床逆流供入在 300°C 预热的氧气流, 其进料流量为 3 $NL/hour$ 。

第二个试验的主要特点列于表 2。

表 2

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$ ，支撑在 Al_2O_3 上

—— 量：5 cc

进口组成：

—— $CH_4:CO_2:O_2:H_2O = 1:0.5:0.4:1$ (体积比)

进料流量：

—— $CH_4 = 17.20 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 8.60 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 7.00 \text{ NL/hour}$

—— $H_2O = 17.20 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 50.00 NL/hour

温度：

—— 进口 = 300°C

—— 出口 = 705°C

第二绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：3cc

进口组成：

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

— O_2 进料流量: 3.00 NL/hour

温度:

— 进口 = 690°C

— 出口 = 805°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
— CH_4	5.10	0.16
— CO_2	16.60	0.52
— H_2O	29.27	0.92
— O_2	—	—
— H_2	34.11	1.07
— CO	14.93	0.47

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 2.28:1。

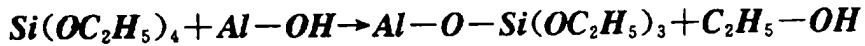
实施例 3

本试验采用的试验设备与实施例 1 和 2 中公开的相同，但采用的是含有贵金属、沉积在具有表面二氧化硅部分接枝的氧化铝和镁的载体上的催化剂。

用于第一反应区的催化剂(第一绝热层)

AKZO 供应的商品氧化铝具有表面积约为 $200m^2/g$ ，采用搅拌将其悬浮于硅酸四乙酯(TES)溶液中。保持温度包括在 80—90°C 范围内。在上述条件下，发生以式[8]表示的酯基转移反应，导致

生成气态乙醇：



将无水的氮气流供入反应区。出口气体经气相色谱法分析表明已经产生了乙醇。当存在于气流中的乙醇不能再检测出时即认为该反应已结束。此时，将温度升高到180°C，以蒸发出任何未反应的TES。未反应的与硅原子结合的乙氧基基团按其顺序粘附到表面上，然后，在200°C、被水蒸汽饱和的氮气流进料水解。将这样得到的固体材料加热到800°C，在此温度下保持10小时。冷却后，将此材料作为载体，在其上沉积铑和铂。该成品催化剂含0.1%铑和0.5%（以重量计）铂。

用于第二反应区的催化剂（第二绝热层）

在表面积为150m²/g的商品镁氧化物载体上，重复如上公开的表面二氧化硅接枝的方法。然后，根据实施例1中公开的相同方法将0.1%（以重量计）的铑和0.5%（以重量计）的钌沉积到用本方法制得的带有表面二氧化硅部分接枝的镁氧化物上。

根据实施例1和2中公开的相同方法进行催化剂试验。经还原处理后，将含CH₄:CO₂:O₂:H₂O=1.0:1.0:0.4:1.0摩尔比的气流送至进口供入第一催化床。从第一催化床离开的气流，在进入第二催化床之前，与进料流量为1.8NL/hour的氧气流混合。

表3公开了该试验的要点。

表 3

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$ ，支承在二氧化硅接枝的氧化铝上

—— 量：5 cc

进口组成：

—— $CH_4:CO_2:O_2:H_2O = 1.0:1.0:0.4:1.0$ (体积比)

进料流量：

—— $CH_4 = 14.70 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 14.70 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 5.90 \text{ NL/hour}$

—— $H_2O = 14.70 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 50.00 NL/hour

温度：

—— 进口 = 300°C

—— 出口 = 698°C

第二绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$ ，支承在二氧化硅接枝的镁的氧化物上

—— 量：3cc

进口组成：

—— 从第一绝热层而来的气体产物+加入的 O_2

—— O_2 进料流量: 1.47 NL/hour

温度：

—— 进口 = 685°C

—— 出口 = 790°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	4.41	0.13
—— CO_2	21.11	0.64
—— H_2O	26.83	0.81
—— O_2	—	—
—— H_2	29.65	0.90
—— CO	18.01	0.55

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 1.64:1。

实施例 4

在本试验中, 将含有 0.1% (以重量计) 钯和 0.5% (以重量计) 铂、体积为 $5cm^3$ 的催化剂装入第一催化床中。根据实施例 1 中公开的相同方法, 通过以烃为溶剂含有 $Rh_4(CO)_{12}$ 和 $[Pd(C_5H_5O_2)_2]$ 的溶液将这些金属沉积在由镁和铝的氧化物组成 ($Mg:Al = 7:1 mol/mol$) 的载体上。

将含有 0.5% (以重量计) 钯和 0.5% (以重量计) 银，沉积在镁和铝的混合氧化物上体积为 4cm^3 的催化剂装入第二催化床中。按照实施例 1 中公开的方法，沉积这些金属到催化剂上的方法是，将溶于烃溶剂的 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 溶液滴加到相同溶剂的载体悬浮液中。

于 500°C ，在 H_2-N_2 气流中处理之后，将含有 CH_4 和 O_2 ($\text{CH}_4:\text{O}_2=60:25\text{vol/vol}$) 的气流加入第一催化床，而从第二催化床逆流的 CH_4 、 O_2 和 CO_2 ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2=40:25:40\text{vol/vol}$) 的气流与从第一催化床而来的气流混合。

在该催化试验过程中所得的主要结果列于表 4。

表 4

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $\text{Rh}(0.1\%) + \text{Pt}(0.5\%)$ ，支撑在 MgAlO_x 上

—— 量：5 cc

进口组成：

—— $\text{CH}_4:\text{O}_2=60:25$ (体积比)

进料流量：

—— $\text{CH}_4=15.78\text{ NL/hour}$

—— $\text{O}_2=6.60\text{ NL/hour}$

—— 总量 = 22.38 NL/hour

温度：

—— 进口 = 300°C

—— 出口 = 745°C

第二绝热层

催化剂：

—— 组成：Ir(0.5%) + Ru(0.5%)，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：4cc

进口组成：—— 从第一绝热层而来的气体产物 + $CH_4 + O_2 + CO_2$

(加入的)

—— 进料流量：

—— $CH_4 = 10.52 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 6.50 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 10.50 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 27.52NL/hour

温度：

—— 进口 = 581°C

—— 出口 = 815°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	13.95	0.43
—— CO_2	14.47	0.45

— — H_2O	14. 90	0. 46
— — O_2	—	—
— — H_2	32. 40	1. 01
— — CO	24. 28	0. 76

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 1. 33:1。

实施例 5

在本实施例中, 研究了具有层结构的绝热反应器中的催化部分氧化法, 采用三种柱塞流反应器(以下简称为" $R1$ "、" $R2$ "、" $R3$ "), 每一个反应器包含一个催化床。

所述三种反应器均与图4 中公开的反应器的特性类似。以气体流量为 $149NL/hour$ ($CH_4:O_2:CO_2=1:0.6:0.8VOL/VOL$) 供入的 CH_4 、 O_2 、 CO_2 混合物再分流为三股气流。第一股气流(流量为 $60.1NL/hour$) 从 $R1$ 反应器进口供入; 第二股气流(流量为 $53.3NL/hour$) 供入反应器 $R1$ 和 $R2$ 之间的部位; 第三股气流(流量为 $35.6NL/hour$) 供入反应器 $R2$ 和 $R3$ 之间的部位。

供入第一个反应器进口的气体的温度保持为 $300^\circ C$, 供入第二和第三个反应器进口的气体的温度均保持为 $450^\circ C$ 。装在 $R1$ 反应器中的催化剂(催化剂体积: $3cm^3$) 由铑(0.1% , 以重量计) 和钯(0.5% , 以重量计) 组成, 并沉积在根据实施例1 公开的相同方法制备的由混合的镁和铝氧化物组成的载体上。

装在 $R2$ 反应器中的催化剂(催化剂体积: $4cm^3$) 由铑(0.1% ,

以重量计)和铱(0.5%，以重量计)组成，并沉积在相同的镁和铝氧化物载体上。该催化剂根据实施例1和3公开的相同方法制备。装在R3反应器中的催化剂由铑(0.1%，以重量计)和钌(0.5%，以重量计)组成，也同样沉积在相同的镁和铝氧化物载体上。该催化剂根据实施例1公开的相同方法制备。

本试验的主要特点和结果列于表5。

表 5

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：3 cc

进口组成：

—— $CH_4:O_2:CO_2 = 100:60:80$ (体积比)

进料流量：

—— $CH_4 = 25.10 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 20.00 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 15.00 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 60.10 NL/hour

温度：

—— 进口 = 300°C

—— 出口 = 865°C

第二绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ir(0.5\%)$ ，支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：4cc

进口组成：

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + $CH_4 + O_2 + CO_2$ (加入的)

—— 进料流量：

—— $CH_4 = 22.6 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 17.5 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 13.2 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 53.3 NL/hour

温度：

—— 进口 = 450°C

—— 出口 = 825°C

第三绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$ ，支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：5cc

进口组成：

—— 从第二绝热层而来的气体产物 + $CH_4 + O_2 + CO_2$ (加入的)

—— 进料流量：

— $CH_4 = 15.0 \text{ NL/hour}$
— $O_2 = 11.9 \text{ NL/hour}$
— $CO_2 = 8.7 \text{ NL/hour}$
— 总量 = 35.6 NL/hour

温度：

— 进口 = 450°C
— 出口 = 785°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
— CH_4	5.74	0.54
— CO_2	18.23	1.82
— H_2O	16.89	1.59
— O_2	—	—
— H_2	30.33	2.87
— CO	28.84	2.72

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为：1.055:1。

实施例 6-8

实施例 6、7 和 8 所用的试验设备和催化剂与实施例 5 中公开的相同，目的旨在获得关于三层催化剂的催化部分氧化法，供给该催化床的原料由甲烷、二氧化碳和氧组成。在上述情况下，与实施例 5 公开的试验不同的是，全部的 CH_4 和 CO_2 都供入第一反应

器 R_1 的进口，而氧则再分流为三股气流，供入 R_1 的进口、 R_1 和 R_2 之间的中间部位以及 R_2 和 R_3 之间的中间部位。由于送给三个绝热层的气流的进口温度不同，因而，实施例 6、7 和 8 彼此之间也有不同之处。各绝热层不同的进口温度决定了不同催化床出口气流的温度和组成。

实施例 6、7 和 8 的主要特点和结果列于表 6、表 7 和表 8。

表 6

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：4 cc

进口组成：

—— $CH_4:O_2:CO_2 = 100:30:60$ (体积比)

进料流量：

—— $CH_4 = 68.30 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 41.00 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 20.50 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 129.80 NL/hour

温度：

—— 进口 = 300°C

—— 出口 = 710°C

第二绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ir(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：4cc

进口组成：

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量：

—— $O_2 = 13.6 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 13.6 NL/hour

温度：

—— 进口 = 450°C

—— 出口 = 775°C

第三绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：5cc

进口组成：

—— 从第二绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量：

—— $O_2 = 6.8 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 6.8 NL/hour

温度：

—— 进口 = 450°C

—— 出口 = 778°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	7.2	0.69
—— CO_2	16.1	1.54
—— H_2O	16.6	1.59
—— O_2	—	—
—— H_2	32.6	3.12
—— CO	27.6	2.64

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为：1.1818:1。

表 7

第一绝热层

催化剂：

—— 组成： $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$ ，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：4 cc

进口组成：

—— $CH_4:O_2:CO_2 = 100:30:60$ (体积比)

进料流量：

—— $CH_4 = 68.30 \text{ NL/hour}$

— — $CO_2 = 41.00 \text{NL/hour}$

— — $O_2 = 20.50 \text{NL/hour}$

— — 总量 = 129.80NL/hour

温度：

— — 进口 = 300°C

— — 出口 = 715°C

第二绝热层

催化剂：

— — 组成： $Rh(0.1\%) + Ir(0.5\%)$ ，支承在 $MgAlO_x$ 上

— — 量：4cc

进口组成：

— — 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

— — 进料流量：

— — $O_2 = 13.6 \text{NL/hour}$

— — 总量 = 13.6NL/hour

温度：

— — 进口 = 550°C

— — 出口 = 797°C

第三绝热层

催化剂：

— — 组成： $Rh(0.1\%) + Ru(0.5\%)$ ，支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量: 5cc

进口组成:

—— 从第二绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量:

—— $O_2 = 6.8 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 6.8 NL/hour

温度:

—— 进口 = 550°C

—— 出口 = 816°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	4.6	0.46
—— CO_2	16.1	1.34
—— H_2O	15.6	1.56
—— O_2	—	—
—— H_2	35.9	3.60
—— CO	30.6	3.07

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 1.172:1。

表 8

第一绝热层

催化剂:

—— 组成: $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$, 支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量: 4 cc

进口组成:

—— $CH_4:O_2:CO_2 = 100:30:60$ (体积比)

进料流量:

—— $CH_4 = 68.30 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 41.00 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 20.50 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 129.80 NL/hour

温度:

—— 进口 = 400°C

—— 出口 = 722°C

第二绝热层

催化剂:

—— 组成: $Rh(0.1\%) + Ir(0.5\%)$, 支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量: 4cc

进口组成:

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量:

—— $O_2 = 13.6 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 13.6 NL/hour

温度：

—— 进口 = 600°C

—— 出口 = 812°C

第三绝热层

催化剂：

—— 组成：Rh(0.1%) + Ru(0.5%)，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：5cc

进口组成：

—— 从第二绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量：

—— $O_2 = 6.8 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 6.8NL/hour

温度：

—— 进口 = 600°C

—— 出口 = 841°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	3.3	0.34
—— CO_2	11.9	1.22
—— H_2O	15.1	1.55
—— O_2	—	—

— — H_2	37.6	3.87
— — CO	32.2	3.31

反应器出口的 $H_2:CO$ 的摩尔比为: 1.169:1。

实施例 9

所用的试验设备与实施例 5—8 中公开的相同, 本实施例旨在研究催化部分氧化混合物 ($CH_4:O_2:CO_2 = 100:60:30$) (以体积比计) 的反应。在这种情况下, 与前述实施例相比, CO_2 含量保持较低值。在本实施例中, 氧气流也再分流为几部分气流, 分别送入 $R1$ 的进口、 $R1$ 和 $R2$ 之间的中间部位以及 $R2$ 和 $R3$ 之间的中间部位。此外, (预热气体反应剂流) 催化床的进口温度经测定比前述实施例的高。 $R1$ 反应器(第一绝热层)所用的催化剂含铑(0.1%, 以重量计)和铂(0.5%, 以重量计), 沉积在混合的铝和镁氧化物上。所用的制备方法已在前述实施例中公开。

装入第二反应器($R2$)和第三反应器($R3$)(即, 第二和第三绝热层)中的催化剂与实施例 5—8 所用的相同, 含有铑和、分别地, 铂, 沉积在铝和镁的氧化物上, 而铑和钌则沉积在相同的载体上。

试验的主要特点列于表 9。

表 9

第一绝热层

催化剂:

— — 组成: $Rh(0.1\%) + Pt(0.5\%)$, 支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量: 4 cc

进口组成:

—— $CH_4:O_2:CO_2 = 100:30:30$ (体积比)

进料流量:

—— $CH_4 = 79.00 \text{ NL/hour}$

—— $CO_2 = 23.70 \text{ NL/hour}$

—— $O_2 = 23.70 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 126.40 NL/hour

温度:

—— 进口 = 400°C

—— 出口 = 761°C

第二绝热层

催化剂:

—— 组成: $Rh(0.1\%) + Ir(0.5\%)$, 支承在 $MgAlO_x$ 上

—— 量: 4cc

进口组成:

—— 从第一绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量:

—— $O_2 = 15.8 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 15.8 NL/hour

温度:

—— 进口 = 600°C

—— 出口 = 853°C

第三绝热层

催化剂：

—— 组成：Rh(0.1%) + Ru(0.5%)，支撑在 $MgAlO_x$ 上

—— 量：5cc

进口组成：

—— 从第二绝热层而来的气体产物 + 加入的 O_2

—— 进料流量：

—— $O_2 = 7.9 \text{ NL/hour}$

—— 总量 = 7.9NL/hour

温度：

—— 进口 = 600°C

—— 出口 = 841°C

反应器出口的组成

	% (以摩尔计)	摩尔/小时
—— CH_4	3.1	0.34
—— CO_2	6.9	0.76
—— H_2O	12.3	1.34
—— O_2	—	—
—— H_2	45.9	5.03

— — *CO* 31.8 3.48

反应器出口的 *H₂:CO* 的摩尔比为：1.445:1。

说 明 书 附 图

图 1

